

Korozija željeza u anaerobnim uvjetima

Odžak, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:335035>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KOROZIJA ŽELJEZA U ANAEROBNIM UVJETIMA

ZAVRŠNI RAD

ANA ODŽAK

Matični broj: 1098

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULETET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

KOROZIJA ŽELJEZA U ANAEROBNIM UVJETIMA

ZAVRŠNI RAD

ANA ODŽAK

Matični broj: 1098

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

CORROSION OF IRON UNDER ANAEROBIC CONDITIONS

BACHELOR THESIS

ANA ODŽAK

Parent number: 1098

Split, September 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijska tehnologija: smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada: je prihvaćena na XXVIII. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Slobodan Brinić

KOROZIJA ŽELJEZA U ANAEROBNIM UVJETIMA

Ana Odžak, 1098

Sažetak: Cilj ovog rada je razmatranje korozije željeza kao konstrukcijskog materijala i elektrokemijskih metoda kojima se može odrediti brzina korozije. Činjenica da željezo može lako zadržati jedan je od velikih problema primjene ovog tehnički važnog metala i izaziva velike troškove u gospodarstvu. Da bi se spriječila korozija metala koriste se katodne i anodne elektrokemijske zaštite te zaštita inhibitorima i prevlakama.

Korozija naftovoda se najčešće odvija u anaerobnim uvjetima, gdje se sulfat-reducirajuće bakterije smatraju glavnim krivcima mikrobiološke korozije. U radu je stoga posebno dat osvrt na ovu vrstu korozije, te na sam mehanizam korozije željeza kako u aerobnim tako i u anaerobnim uvjetima.

Ključne riječi: željezo, korozija, anaerobni uvjeti.

Rad sadrži: 23 stranica, 5 slika, 1 tablica

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Marija Bralić – predsjednik
2. prof. dr. sc. Senka Gudić – član
3. prof. dr. sc. Slobodan Brinić – član-mentor

Datum obrane: 25. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

BASCI DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical technology: Chemical engineering

Scientific area: technical science

Scientific field: chemical engineering

Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. XXVIII.

Mentor: prof. dr. sc. Slobodan Brinić

CORROSION OF IRON UNDER ANAEROBIC CONDITIONS

Ana Odžak, 1098

Abstract: The aim of this paper is to consider the corrosion of iron as a structural material and electrochemical methods by which the corrosion rate can be determined. The fact that iron can easily rust is one of the major problems of the application of this technically important metal and causes great costs in the economy. Cathodic and anodic electrochemical protections and protection with inhibitors and coatings are used to prevent metal corrosion.

Oil pipeline corrosion most commonly occurs under anaerobic conditions, where sulfate-reducing bacteria are the main factor for microbiological corrosion. Therefore, this paper pays special attention to this type of corrosion, and to the mechanism of iron corrosion in both aerobic and anaerobic condition.

Keywords: iron, corrosion, anaerobic conditions.

Thesis contains: 23 pages, 5 figures, 1 table

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Marija Bralić – PhD, full prof. - chair person
2. Senka Gudić – PhD, full prof - member
3. Slobodan Brinić – PhD, full prof. - supervisor

Defence date: 25. september 2020.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Slobodana Brinića, u razdoblju od lipnja do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Slobodanu Briniću na stručnosti, strpljenju i izdvojenom vremenu te savjetima kojima mi je doprinio i olakšao izradu ovog završnog rada.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je razmatranje korozije željeza kao konstrukcijskog materijala i elektrokemijskih metoda kojima se može odrediti brzina korozije. Činjenica da željezo može lako zahrđati jedan je od velikih problema primjene ovog tehnički važnog metala i izaziva velike troškove u gospodarstvu. Da bi se spriječila korozija metala koriste se katodne i anodne elektrokemijske zaštite te zaštita inhibitorima i prevlakama.

Korozija naftovoda se najčešće odvija u anaerobnim uvjetima, gdje se sulfat-reducirajuće bakterije smatraju glavnim krivcima mikrobiološke korozije. U radu je stoga posebno dat osvrt na ovu vrstu korozije, te na sam mehanizam korozije željeza kako u aerobnim tako i u anaerobnim uvjetima.

Ključne riječi: željezo, korozija, anaerobni uvjeti.

SUMMARY

The aim of this paper is to consider the corrosion of iron as a structural material and electrochemical methods by which the corrosion rate can be determined. The fact that iron can easily rust is one of the major problems of the application of this technically important metal and causes great costs in the economy. Cathodic and anodic electrochemical protections and protection with inhibitors and coatings are used to prevent metal corrosion.

Oil pipeline corrosion most commonly occurs under anaerobic conditions, where sulfate-reducing bacteria are the main factor for microbiological corrosion. Therefore, this paper pays special attention to this type of corrosion, and to the mechanism of iron corrosion in both aerobic and anaerobic condition.

Keywords: iron, corrosion, anaerobic conditions.

SADRŽAJ

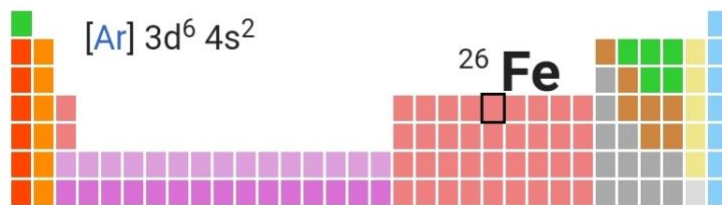
1. UVOD	1
2. ŽELJEZO.....	2
2.1. Osobine željeza	2
2.2. Slitina željeza – čelik	5
2.3. Korozija.....	6
2.4. Zaštita od korozije.....	7
3. KOROZIJA ŽELJEZA U KISELIM (SULFATNIM) OTOPINAMA	10
3.1. Mehanizam korozije.....	10
3.2. Određivanje struje korozije	11
3.2.1. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca	13
3.2.2. Metoda određivanjem polarizacijskog otpora	14
3.2.3. Metode provođenja polarizacije	15
4. KOROZIJA ŽELJEZA U ANAEROBNIM UVJETIMA	16
5. ZAKLJUČAK.....	22
6. LITERATURA	23

1. UVOD

Željezo je jedini element po kojem je nazvano i jedno povjesno razdoblje. Kada ljudi opisuju metale poput aluminijske ili titanijske kao lakše, čvršće ili otpornije na koroziju, uvijek ih uspoređuju sa željezom, zato što je i do dana današnjeg željezo u obliku čelika glavni konstrukcijski metal. Kad se sve zbroji i oduzme, želite li izgraditi nešto zaista veliko, ili zaista čvrsto, upotrijebit ćete željezo. Njegove prednosti su vrlo niski ukupni troškovi dobivanja i sposobnost stvaranja zapanjujućeg raspona legura čija se svojstva mogu usklađivati, od izuzetne tvrdoće preko ekstremne rastegljivosti do visoke otpornosti na vibracije. Lakoća kojom je željezo moguće variti, lijevati, kovati, oblikovati na hladnoći, kaliti, očvršćivati, žariti, izvlačiti i općenito izraditi u složene oblike i svojstva, neusporediva je s bilo kojim drugim metalom. Činjenica da može lako zahrđati jedan je od velikih problema kemije, a posljedica su milijarde dolara troškova svake godine.¹ Korozija je pojava kojom su ljudi okruženi i vidljiva je na svakom koraku, bilo da je riječ o zahrđalom čavlu u drvenoj ogradi, metalnom stupu, ispušnoj cijevi automobila, limenom oluku za odvod oborinske vode, itd. Korozija metalnih konstrukcija, koje se nalaze u okruženju ljudi, najčešće se opisuje riječju „hrđa“ i predstavljaju uglavnom ružne i neugodne slike koje se mogu vidjeti vrlo često, na vrlo različitim mjestima. Gledano u tehničkom smislu, pojam korozije najčešće je vezan uz sve ono što predstavlja određeni oblik nenamjernog trošenja mehaničkih dijelova različitim kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem. Korozijski procesi vrlo su česta pojava, koja se ponekad izrazito teško suzbija. To su neželjeni procesi između metala i komponenata okoline, pri čemu se metalni materijali mijenjaju u oblike koji više nemaju uporabnu vrijednost.

2. ŽELJEZO

2.1. Osobine željeza



Simbol: Fe

Prijelazni element

Atomski broj: 26

Relativna atomska masa: 55,847 g/mol

Elementarno željezo u čistom je stanju poput srebra bijel, razmjerno mekan, kovak metal s talištem 1535 °C i gustoćom 7,873 g/cm³. Njegova toplinska i električna vodljivost iznosi samo petinu do šestinu vodljivosti bakra. Pojavljuje se u tri kristalne modifikacije:

- a) Alfa željezo (α -Fe) – ferit
- b) Gama željezo (γ -Fe) – austenit
- c) Delta željezo (δ -Fe)

Željezo je na suhom zraku stabilno, ali na vlažnom zraku i u vodi korodira stvaranjem hrđe na svojoj površini, koja je po kemijskom sastavu hidratirani željezov (III) oksid (Fe₂O₃*H₂O). Sloj je hrđe porozan, mekan i lako se ljušti, ne štiti površinu željeza od daljnje korozije, pa je zbog toga korozija željeza velik tehnički problem.

Sitnije čestice željeza mogu na zraku gorjeti, a u sasvim finom razdjeljenju željezo je piroforno, tj. samozapaljivo na zraku. Pretpostavlja se da se najdublja unutrašnjost Zemlje također sastoji od željeza. U građi Zemljine kore željezo je najzastupljeniji metal, a među elementima se s masenim udjelom od približno 5,63% nalazi na četvrtom mjestu.

Od svoje prve proizvodnje prije otprilike 4000 godina, željezo je imalo središnju ulogu u ljudskom društvu zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava i obilja

svojih ruda. Danas se željezo koristi u mnogo većoj količini od bilo kojeg drugog metalnog materijala.

Glavni nedostatak je osjetljivost željeza na koroziju. Korozija željeza i drugih metala uzrokuje ogromnu ekonomsku štetu. U razvijenim zemljama troškovi korozije metala kreću se između 2 % i 3 % BDP-a. Mikrobiološki utjecaj na koroziju čini značajni dio ukupnih troškova, a zbog svojih učinaka na vlažnu infrastrukturu u energetske industriji (poput naftovoda i plinovoda), troškovi u rasponu milijardi dolara izgledaju realno.

Karakteristična žuta, smeđa ili crvena boja zemlje potječe upravo od željeznih spojeva. Za tehničko dobivanje željeza isplativa je preradba ruda koje sadrže više od 25 % željeza, a najcjenjenije su oksidni i karbonatni rudni minerali s približno 50 do 60 % željeza, što su praktički samo hematit, magnetit, limonit i donekle siderit.²

Željeza ima u meteoritima, na Mjesecu, a spektralnom analizom ustanovljena je njegova zastupljenost i na Suncu. Stari Egipćani nisu znali koliko je željezo rasprostranjeno te su uglavnom koristili ono meteorskog porijekla. To je ovaj metal činilo preskupim za svakodnevnu upotrebu te se koristio samo u ceremonijalne svrhe. Budući da je dolazilo od meteorita, odnosno ‘s neba’ Egipćani su ovaj metal smatrali božjim darom, oslovljavali su ga kao ‘metal s nebesa’ te su na željezo gledali kao na kosti samih bogova.

Željezo je tako važan metal da je lako zaboraviti kako mnogi oblici života ovise o atomima željeza, poput onih zarobljenih u jezgri proteina hemoglobina, koji su odgovorni za prijenos kisika u našoj krvi. Željezo je tako jedan od najvažnijih mikroelemenata u ljudskom tijelu. U organizmu se nakuplja u bjelančevini feritinu u jetri, slezeni i koštanoj srži, odakle se po potrebi može brzo mobilizirati. Željezo je vrlo važno i za život biljaka i životinja, pa ga mora sadržavati hrana toplokrvnih životinja i zemlja u kojoj rastu biljke.

Najviše građevine svijeta napravljene su od metala, ponajviše od legure čelika. To su Burj Khalifa u Dubaiju, Tokijsko nebesko drvo te Šangajski toranj. Eiffelov toranj građen je od čelika, što je slitina željeza i ugljika, a koji se širi na toplijim temperaturama. Iz tog razloga je Eiffelov toranj viši ljeti nego što je zimi.

Tablica 1. Minerali željeza

Minerali željeza	Udio željeza (%)
Hematit - Fe_2O_3	70,0
Magnetit – Fe_3O_4	71,4
Limonit – $\text{FeO}(\text{OH})_x\text{nH}_2\text{O}$	62,0
Siderit – FeCO_3	48,2
Pirit – FeS_2	46,5

2.2. Slitina željeza – čelik

Različite vrste tehničkoga željeza, koje se rabe kao tehnički, konstrukcijski materijal, zapravo su slitine željeza s ugljikom. Dvije su vrste takvih slitina: čelik i lijevano željezo.

Čelik je slitina željeza s ugljikom (do 2,06 %) i najvažniji je konstrukcijski materijal u gotovo svim područjima tehnike. Golema primjena čelika u suvremenoj civilizaciji zasniva se na njegovim izvanrednim svojstvima: velika čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, otpornost prema koroziji i toplini, magnetska permeabilnost, toplinska vodljivost, a tih svojstava nemaju drugi, jednako pristupačni i razmjerno jeftini materijali. Čelik se dobiva oksidacijskim pročišćavanjem sirovoga željeza koje sadrži 3,5 do 4 % ugljika te redovito silicij (0,2 do 0,4 %), mangan (0,3 do 0,5 %), fosfor (do 0,1 %) i sumpor (do 0,03 %). Time nastaje željezna slitina s manjim udjelom ugljika i s vrlo malo drugih elemenata. Čelik se danas proizvodi uglavnom na dva načina: oksidacijskim pročišćavanjem sirovoga željeza u kisikovu konvertoru te taljenjem čeličnog otpada u visokoučinskim električnim pećima.

Čelik se može podijeliti prema mnogim osnovama:

- prema sastavu,
- mikrostrukтури,
- svojstvima,
- proizvodnom postupku,
- namjeni.

Danas je čelik po opsegu godišnje proizvodnje drugi najviše upotrebljavani materijal na svijetu, odmah iza cementa (1100 milijuna tona), dok je proizvodnja plastike (oko 100 milijuna tona) i aluminijska (oko 25 milijuna tona) mnogo manja. Godišnja je svjetska proizvodnja čelika dvadeset puta veća od proizvodnje svih ostalih metala zajedno.

2.3. Korozija

Korozija - trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem fluida (plinova ili kapljevina). Korozija razara metale i anorganske nemetale (npr. beton), a sudjeluje i u oštećivanju (degradaciji) organskih materijala (polimernih materijala, drva).

Razlikujemo:

- Kemijsku koroziju,
- Elektrokemijsku koroziju.

Kemijska korozija nastaje djelovanjem agresivnog kemijskog elementa u neelektrolitima (medijima koji ne provode električnu struju) na površinu materijala. Najčešći neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala su vrući plinovi i organske tekućine. U kemijsku koroziju ubraja se tzv. plinska korozija koja nastaje kao produkt izgaranja plinova na visokim temperaturama, uz uvjet da su ti plinovi suhi. Do nje može doći kod vruće obrade metala, pirometalurškim i termoenergetskim postrojenjima, u motorima s unutrašnjim sagorijevanjem prilikom izgaranja goriva. Najvažnije tekućine koje ne sadrže vodu su nafta i derivati, otapala za odmašćivanje i razrjeđivanje boja i lakova.

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju kemijski procesi oksidacije i redukcije. Elektrokemijska korozija je vrlo raširena jer je veliki broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Jedan vid elektrokemijske korozije je *atmosferska korozija* koja se zbiva uz oborine, odnosno u vodenom adsorbatu ili kondenzatu koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i imaju karakter elektrolita. Atmosfera ima korozivno djelovanje pri normalnoj temperaturi ako je vlažna, što dokazuje da je atmosferska korozija elektrokemijske prirode. U vlažnoj atmosferi na površini metala stvara se film elektrolita u kojem se odvijaju korozivni procesi. Na slici 1 prikazan je primjer korozije mosta izrađenog od čelika.



Slika 1. Djelovanje korozije na most³

2.4. Zaštita od korozije

Katodna elektrokemijska zaštita

Katodna zaštita jedna je od najupotrebljavanijih metoda elektrokemijske zaštite.

Danas su razvijene dva načina ovakve vrste zaštite:

- Zaštita vanjskim izvorom struje – metal koji se želi zaštititi spaja se na negativni pol izvora istosmjerne struje,
- Zaštita žrtvovanom anodom – metal koji se želi štititi se spaja s metalom koji ima negativni redoks potencijal, te prilikom eksploatacije on propada, a ne metal kojeg štitimo.

Neke od glavnih prednosti primjene žrtvovane anode su:

- Jednostavnost,
- Nema potrebe za čestim kontrolama,
- Nema ovisnosti o izvoru električne struje,
- Gotovo da nema utjecaja na konstrukcije uz konstrukciju koja se zaštićuje ovakvim načinom.

Međutim, uz pozitivne strane postoji nekoliko negativnih. One se prvenstveno odnose na zagađivanje okoliša, odnosno primjenu u mikrookolini koja ima karakteristična svojstva (primjerice otpor, ...).

Katodnu zaštitu prvi je primjenio H. Davy još 1824. godine kada je pokušao zaštititi bakrene obloge ratnih brodova. Upotrijebio je cinkove elektrode, koje su bile galvanski spojene s bakrom. Prema teoriji Mears-a i Broun-a na površini metalnih konstrukcija, cjevovoda, kablova, koji se nalaze u zemlji ili u vodi, formiraju se lokalni galvanski elementi različitih potencijala. Na takvim površinama korozija će biti aktivna sve do izjednačenja potencijala čitave površine potencijalima anodnih mjesta.⁴

Anodna elektrokemijska zaštita

Princip anodne zaštite metala vrlo je sličan principu katodne zaštite. Postoje dva osnovna načina zaštite:

- Zaštita istosmjernom strujom – istosmjerna struja djeluje pasivizirajuće na metal,
- Zaštita protektorom – zaštita se ostvaruje tako da se metal koji se želi zaštititi spaja s protektorom koji ima pozitivniji elektroodni potencijal

Anodna elektrokemijska zaštita ima znatno manju primjenu u praksi u usporedbi s katodnom zaštitom. Tako se na primjer anodna zaštita najviše upotrebljava za pasivizaciju čelika, inoxa, aluminija, kroma te titana, odnosno njihovih legura.

Jedna od najčešćih primjena anodne zaštite od korozije je zaštita čelika koji se nalazi u agresivnoj sredini u kojoj prevladavaju kiseline.

Zaštita inhibitorima

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Veliki nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora je njihova toksičnost. Iako su inhibitori djelotvorni već u malim količinama, njihova široka primjena u industrijskim procesima nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim, ekološko prihvatljivijim spojevima. Korozijski inhibitori su takvi materijali koji se fizički, fizičko-kemijski ili kemijski vežu za površinu metala. Formirani tanki film je najčešće monomolekularan i uspješno sprječava koroziju.

Primjena inhibitora:

- atmosferska korozija,
- primarna i sekundarna proizvodnja nafte, procesi rafiniranja,
- vodeni sustavi:
industrijske rashladne vode ($\text{pH} = 5-9$) vodene otopine kiselina u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje).

Zaštita prevlakama

Metalne i nemetalne zaštitne prevlake i premazi su najčešći oblik zaštite od korozije. Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje ili su otpornije na koroziju od osnovnog materijala pa djeluje kao barijera prema utjecajima okoliša. Nemetalne prevlake mogu biti oksidi npr. aluminij, netopljive soli na željezu i čeliku te keramike i organski premazi.

Priprema površine za zaštitu se sastoji od:

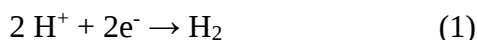
- mehanička obrade,
- kemijska obrade,
- elektrokemijska obrade,
- odmašćivanja.

Provodi se kako bi se uklonile nečistoće, masnoće, korozijski produkti i stari premaz.

3. KOROZIJA ŽELJEZA U KISELIM (SULFATNIM) OTOPINAMA

3.1. Mehanizam korozije

Kada se željezo otapa u kiselj otopini brzina korozije je određena brzinom depolarizacije vodika, ukoliko nema drugih katodnih depolarizatora

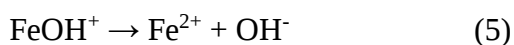
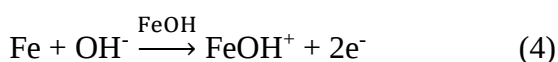
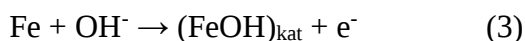


Odnosno brzini anodnog otapanja željeza, ako nema drugih anodnih procesa

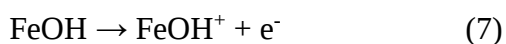
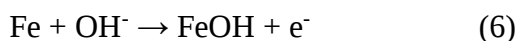


Kod eksperimentalnog određivanja katodnog Tafelovog nagiba dobiju se vrijednosti od -0.120V što odgovara Volmer-ovom stupanju.⁵ Što je u suglasnosti s pretpostavkom da je spori stupanj katodne reakcije razvijanja vodika na željezu.

A eksperimentalnim određivanje anodnog Tafelovog nagiba pokazuje različite vrijednosti, a jedna od njih 0.030 V odgovara Heusler-ovom mehanizmu anodnog otapanja željeza⁶:



Ovaj mehanizam uključuje adsorpciju FeOH kao katalizatora koji smanjuje energiju izdvajanja sljedećeg atoma iz kristalne rešetke željeza stvaranjem prijelaznog površinskog kompleksa, tako da je reakcija (4) najsporiji stupanj otapanja željeza. Uz Heusler-ov mehanizam imamo i mehanizam predložen od strane Bockris-a, Dražića i Despića⁵:



Autori su pretpostavili da iz adsorbiranog FeOH nastaje FeOH^+ ion koji potom prelazi kroz elektrokemijski dvosloj te predstavlja najsporiji stupanj mehanizma reakcije otapanja željeza (7).

I Bockris-ov i Heusler-ov mehanizam naglašava aktivnu ulogu molekula vode, odnosno OH^- iona na površini željeza. Na koncentraciju OH^- iona u adsorbiranom sloju mogu utjecati i drugi specifično adsorbirani ioni ili molekule iz elektrolita u smislu da pomažu u anodnom otapanju željeza (npr. molekula H_2S). Ako dođe do specifične adsorpcije tvari koja ne pomaže otapanju željeza, ona onda pokrivanjem površine željeza smanjuje koncentraciju FeOH i time smanjuje ukupnu koroziju željeza.

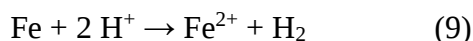
3.2. Određivanje struje korozije

Metode određivanja korozijske struje iz polarizacijskih mjerenja mogu se podijeliti u dvije osnove:

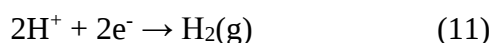
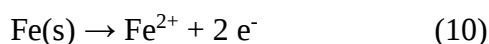
1. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca,
2. Metoda određivanjem polarizacijskog otpora.

Prva se metoda koristi za obradu podataka dobivenih prilikom polarizacije kod većih prenapona (gdje je odnos potencijal- log struje linearan), a druga kada se polarizacija izvodi u blizini korozijskog potencijala (E_{kor}).

Ukupni proces korozije željeza u H_2SO_4 može se prikazati reakcijom:



koja se sastoji od osnovnih reakcija:



koji se istovremeno odvijaju na površini željeza. Potencijal koji se pri tom uspostavlja na željezu je E_{kor} i nalazi se između ravnotežnog potencijala Fe/ Fe^{2+} (E_{r1}) i ravnotežnog potencijala depolarizacije vodika (E_{r2})

$$E_{r2} > E_{kor} > E_{r1} .$$

Ako se polarizacija izvodi tako da se eliminiraju koncentracijska i ohmska polarizacija, onda se gustoća struje na bilo kojem potencijalu (E) definira kao:

$$i = i_1 + i_2 \quad (12)$$

gdje su i_1 i i_2 odgovarajuće gustoće struja za reakcije (10) i (11). Odnosno, ako i_1 i i_2 prikažemo kao sumu njihovih anodnih i katodnih parcijalnih gustoća struje:

$$i = i_{1a} + i_{1k} + i_{2a} + i_{2k} \quad (13)$$

Obzirom da je E_{kor} negativniji od E_{r2} , reakcija (11) je pomaknuta u katodnu stranu, pa se i_{2a} može zanemariti. Kako je E_{kor} pozitivniji od E_{r1} , onda se za reakciju (10) može zanemariti proces katodnog izdvajanja željeza, odnosno i_{1k} , pa se izraz može reducirati u:

$$i = i_{1a} + i_{2k} \quad (14)$$

Kako je prema Volmer-Butler-ovoj jednadžbi za veće prenapone vrijedi⁷:

$$i_{1a} = i_{\theta 1} * \exp((E - E_{r1})/b_{1a})$$

$$i_{2k} = i_{\theta 2} * \exp((E_{r2} - E)/b_{2k})$$

$$\text{slijedi: } i = i_{\theta 1} * \exp((E - E_{r1})/b_{1a}) + i_{\theta 2} * \exp((E_{r2} - E)/b_{2k}) \quad (15)$$

gdje su $i_{\theta 1}$ i $i_{\theta 2}$ odgovarajuće gustoće struje izmjene, a b_{1a} i b_{2k} nagibi odgovarajućih Tafelovih pravaca. Pošto je na korozijskom potencijalu ukupna gustoća struje reakcija (9) jednaka nuli, onda za $E = E_{kor}$ vrijedi:

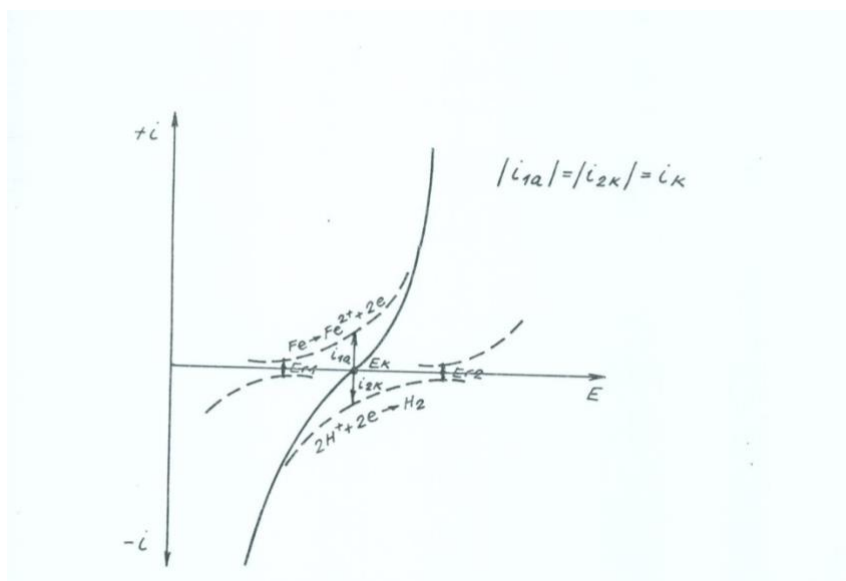
$$(i_{1a}) = (i_{2k}) = (i_{kor}) \quad (16)$$

Izrazi u zagradama su apsolutne vrijednosti gustoća struje, pod i_{kor} podrazumijeva se gustoća struje korozije koja je po svom iznosu jednaka iznosu gustoće struje anodnog otapanja željeza, odnosno depolarizacije vodika na E_{kor} .

Zato vrijedi:

$$i_{kor} = i_{\theta 1} * \exp((E_k - E_{r1})/b_{1a}) = - i_{\theta 2} * \exp((E_{r2} - E_k)/b_{2k}) \quad (17)$$

Na slici 2 je prikazana polarizacijska krivulja otapanja Fe.



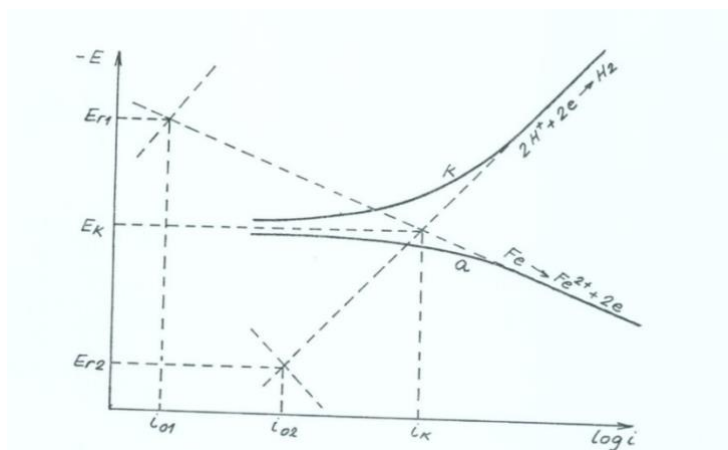
Slika 2. Polarizacijska krivulja otapanja željeza uz razvijanje vodika⁸

3.2.1. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca

Po uranjanju željeza u kiselu otopinu nakon nekog vremena se uspostavlja stacionarno stanje, pri kojem željezo korodira brzinom koja odgovara i_k .

Anodnom i katodnom polarizacijom sustava dobiju se podaci koji u polulogaritamskom prikazu na sl.3. daju krivulje „a“ i „k“. Ove krivulje u jednom dijelu prelaze u pravce, poznate pod nazivom Tafelovi pravci, čiji nagibi odgovaraju vrijednostima b_a i b_k .

Ovaj način određivanja gustoće struje korozije ima osnovnu poteškoću u prepoznavanju Tafelovih pravaca, što je uvjet za njihovu točnu ekstrapolaciju.



Slika 3. Polarizacijska krivulja željeza uz razvijanje vodika u polulogaritamskom prikazu⁸

3.2.2. Metoda određivanjem polarizacijskog otpora

Ova metoda ima nekoliko različitih postupaka, ali je za sve karakteristično da se obrađuju podaci dobijeni polarizacijom sustava u blizini E_{kor} (područje malih prenapona, +/- 10 mV) u svrhu dobivanja polarizacijskog otpora, R_p , sustava pri E_{kor} . Zatim se uz pomoć teorijskih vrijednosti za b_a i b_k određuje i_{kor} prema Stern-Geary jednadžbi:

$$i_{kor} = \frac{(b_a * b_k)}{2.3 * (b_a + b_k)} * \frac{1}{R_p} \quad (18)$$

Opisana metoda ima dvije teorijske izvore pogreške:

1. Kako se iz dobivenih podataka b_a i b_k ne mogu odrediti uzimaju se njihove teorijske ili pretpostavljene vrijednosti, koje međutim ne moraju biti točne za promatrani sustav.
2. Dobiveni podaci ne moraju biti linearni, tako da nagib pravca provučenog kroz njih zna odstupati od stvarnog R_p .

3.2.3. Metode provođenja polarizacije

Stacionarni podaci potrebni za određivanje korozijskih parametara mogu se dobiti potencijostatičkom polarizacijom, koja se sastoji u mjerenju jakosti struje, što prolazi između ispitivane i protu elektrode, dok se ispitivana elektroda održava na zadanom potencijalu u odnosu na referentnu elektrodu. Nakon uspostavljanja stacionarnog stanja, odnosno stacionarne struje potrebne za održavanje zadatog potencijala, na elektrodu se narine nova vrijednost potencijala te se postupak ponavlja „korak po korak“.

Podaci potencijal-gustoća struje unose se na dijagram i dobije se polarizacijska krivulja ispitivanog sustava. Tokom anodne polarizacije željeza u H_2SO_4 njegova površina se mijenja, pa je vrijeme potrebno za uspostavljanje stacionarne struje različito za pojedina područja polarizacije.

Kriterij stacionarnosti se određuje na osnovu poznavanja električnih karakteristika uređaja za polarizaciju i elektrokemijskih karakteristika ispitivanog sustava. Kada se polarizacija izvodi bez uspostavljanja stacionarnog stanja, nego se potencijal kontinuirano mijenja, onda takav postupak nazivamo potenciodinamička polarizacija. Pri takvom načinu polarizacije uobičajeno je da se promjena mjerene struje prikazuje kao funkcija potencijala, što je ekvivalentno ovisnosti struje o vremenu.

Ovisno o brzini odabrane promjene potencijala s vremenom, potenciodinamički dobivena krivulja se može manje ili više približiti stacionarnoj polarizacijskoj krivulji. Očito je da su potenciodinamički dobiveni podaci „kvazi“ stacionarni, tako da u većini slučajeva služe samo kvalitativnoj ocjeni pri proučavanju korodirajućih sustava.⁸

4. KOROZIJA ŽELJEZA U ANAEROBNIM UVJETIMA

Osim u nekim slučajevima, kada je izazvana erozijom, korozija željeza je uglavnom elektrokemijski postupak, koji dovodi do oksidacije metala i do redukcije odgovarajućeg oksidansa. Za razliku od redoks reakcija nemetala, nije nužno da se oksidacija željeza i redukcija oksidirajućeg sredstva moraju dogoditi na istom mjestu. Prostorno razdvajanje oksidacijske (anoda) i redukcijske (katoda) reakcije moguće je jer metalni matriks omogućuje slobodan protok elektrona od anodnih do katodnih mjesta.

Za koroziju željeza najvažnija je visoka tendencija metala da daje elektrone prema reakciji (2). Hidratizirani željezovi ioni kreću se unutar otopine sve dok se elektroni koji ne mogu ući u vodenu fazu uklanjaju s površine prikladnim kemijskim reaktantom. Najčešći reaktant u koroziji željeza je molekularni kisik. A korozija željeza u oksidnoj sredini u konačnici dovodi do stvaranja različitih željezovih oksida. U nedostatku kisika, s druge strane, najčešći akceptori elektrona iz oksidacije željeza su protoni iz disocirane vode. Odvija se reakcija koja se sastoji od redukcije protona do molekularnog vodika (1).

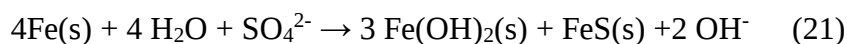
Zahvaljujući elektronegativnosti jednačbe (1) i (2) su povezane, što kao rezultate daje reakciju (9).

Željezo iz reakcije (9) lako precipitira u većini anoksičnih okolina, tako da aktivnost „a“ Fe obično ostaje niska, što reakciju (3) čini još povoljnijom $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-3}$ i pH 7. Međutim, reakcija (1) je „kinetički otežana“ i posebno spora pri pH > 6, gdje je dostupnost protona ograničena. Stoga je korozija željeza tehnički beznačajna u odsustvu kisika ili kiseline i željeza u mnogim anoksičnim okruženjima, u načelu bi mogla trajati stoljećima. Međutim, gore opisan scenarij mijenja se u prisutnosti mikroorganizama, od kojih neki dramatično ubrzavaju kinetiku korozije. To se posebno odnosi na okruženja s malo ili nimalo kisika i pH 6, tj. gdje bi s kemijskog stajališta, brzina korozije trebala biti niska.

Najčešći uzrok korozije željeza i čelika na kopnu ili u vodi pri anaerobnim uvjetima su bakterije koje reduciraju sulfat iz kulture *Desulphovibro*. Ove bakterije troše energiju oslobođenu pri redukciji sulfat-iona, a prisutnost organskih materijala stimulatивно utječe na proces redukcije:



Ukupna reakcija pri koroziji željeza:



Prije otprilike jednog stoljeća, istraživači su prvi put prepoznali vezu između aktivnosti mikroorganizama u okolišu i slučajeva anaerobne korozije željeza. Od tada je mikrobiološka korozija (MIC) postala sve važnija i njene su tehničke i ekonomske implikacije sada opće poznate. U anaerobnim uvjetima (npr. u naftovodima i plinovodima), sulfat-reducirajuće bakterije (SRB), obično se smatraju glavnim krivcima mikrobiološke korozije. Ova percepcija uglavnom proizlazi iz tri zapažanja:

- Okoliši bogati anaerobnim sulfatima (npr. anaerobna morska voda), posebno su korozivni,
- Sulfat-reducirajuće bakterije i njihovi karakteristični proizvodi korozije – željezni sulfid posvuda su povezani s anaerobnim oštećenjima od korozije,
- Niti jedna druga fiziološka skupina ne uzrokuje razmjerno velika oštećenja od korozije u laboratorijski uzgojenim čistim kulturama.

Međutim, ostaje mnogo otvorenih pitanja o temeljnim mehanizmima i njihovom relativnom doprinosu koroziji. S jedne strane, sulfat-reducirajuće bakterije oštećuje građevine neizravno putem korozivnog kemijskog sredstva – sumporovodika, koji organizmi stvaraju kao disimilacijski proizvod pri redukciji sulfata organskim spojevima ili vodikom (kemijska mikrobiološka korozija – CMIC).

S druge strane, određene sulfat-reducirajuće bakterije također mogu napadati željezo povlačenjem elektrona (električna mikrobiološka korozija – EMIC). Naime, izravno metaboličkim spajanjem.

Korozija željeza od sulfat-reducirajućih bakterija povezana je sa stvaranjem željezovog sulfida (FeS) što, paradoksalno, u nekim slučajevima može smanjiti koroziju, a u drugim povećati. Ovaj kratki pregled prati povijesne zaokrete u percepciji korozije izazvane sulfat-reducirajućim bakterijama, uzimajući u obzir

trenutno najvjerojatnija objašnjenja kao i moguće rane zablude u shvaćanju ozbiljnih korozija u anaerobnom okruženju bogatom sulfatima.

Na slici 4 dan je primjer mikrobiološke korozije ključa.



Slika 4. Korozija ključa izazvana električnom mikrobiološkom korozijom.⁹



U anoksičnim uvjetima ili u sustavima samo s privremenim ulaskom kisika, mikrobna korozija ima tendenciju da bude još izraženija.

Rezultat korozije:

- 1) neizravni učinci mikrobnih metaboličkih proizvoda kao što su organske kiseline, sumporovodik ili druge korozivne vrste sumpora,
- 2) izravnije interakcije između određenih mikroorganizama i željeza - većina studija usredotočila se na korozivne učinke sulfat-reducirajućih bakterija (SRB), ali i druge fiziološke skupine poput bakterija koje reduciraju tiosulfat, bakterija koje reduciraju nitrata, *acetogenih* bakterija i *metanogenih* arheja.

Fiziološku skupinu mikroorganizama u okolišu s predloženom ključnom ulogom u anaerobnoj koroziji željeza čine SRB, koje su široko rasprostranjene u mnogim prirodnim i inženjerskim vodenim sredinama. SRB dobiva energiju za rast redukcijom sulfata na sumporovodik elektronima koji se obično dobivaju

razgradnjom organske tvari ili molekularnim vodikom, koji je čest proizvod fermentacije u tlu, sedimentu i drugim anoksičnim uvjetima

Predložena ključna funkcija SRB-a u biokoroziji temelji se uglavnom na sljedeća tri zapažanja:

- 1) Željezo u anoksičnoj okolini koja sadrži sulfate, tj. elektron akceptor od SRB, posebno je sklono mikrobiološkoj koroziji,
- 2) SRB, ili njihov karakteristični produkt korozije FeS, posvuda se nalaze na anaerobno korodiranom željezu,
- 3) Sa stopom korozije do 0,9 mm Fe⁰ godišnje (35 mil godišnje), čiste laboratorijski uzgojene SRB kulture nagrizzaju željezo u mjeri koja odgovara čak i teškim slučajevima korozije na polju.

Stoga terenski podaci snažno sugeriraju istaknutu ulogu SRB u anaerobnoj koroziji željeza, dok laboratorijska ispitivanja daju vjerodostojna mehanička objašnjenja.

Ovaj pregled daje kratki prikaz povijesnih preokreta u percepciji korozije izazvane SRB-om. Zatim komentiramo pitanje odnosa filogenije SRB s korozijom i na kraju detaljno raspravljamo o odgovarajućim mehanizmima za koje se trenutno vjeruje da najozbiljnije utječu na željezo u okruženjima bogatim sulfatima.

SRB: ključni igrač u anaerobnoj koroziji željeza

Pretpostavka:

- Bakterije uklanjaju vodik nastao redukcijom H⁺ i tako ubrzavaju koroziju.
- Costello je (1974) uvjerljivo pokazao da je sumporovodik iz organotrofne redukcije sulfata katodno aktivan spoj, stoga su mnogi elektrokemijski dokazi za „teoriju katodne depolarizacije“ postali sporni. Organotrof je organizam koji dobiva vodik ili elektrone iz organskih supstrata. Ovaj se izraz koristi u mikrobiologiji za razvrstavanje i opisivanje organizama na temelju načina na koji dobivaju elektrone za svoje postupke disanja. Neki organotrofi poput životinja i mnogih bakterija također su heterotrofi. U to se vrijeme činilo da se velik dio koroziivnosti SRB-a može u potpunosti pripisati njihovom stvaranju H₂S, koji je moćan katodni i anodni reaktant. Poznato je da H₂S brzo reagira s metalnim željezom reakcija: $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$, pri čemu nastaje karakteristični produkt korozije sulfid željeza.

- Redukcija sulfata specifičnim svojstvima SRB-a izravno je potaknuta bakterijskom potrošnjom elektrona izvedenih iz željeza, bez uključivanja katodnog plina vodika kao međuprodukta. Predložen je takav izravni mehanizam usvajanja elektrona pod pojmom "električna mikrobiološki utjecajna korozija" (EMIC). EMIC, koji se bitno razlikuje od korozivnih učinaka biogenih H_2S , može uništavati metalne strukture brzinom visoke tehnološke relevantnosti. Iako je EMIC do sada primijećen u samo ograničenom broju jako korozivnih izolata SRB, svi SRB - prema definiciji - mogu utjecati na koroziju izlučivanjem kemikalije H_2S („kemijska mikrobiološki utjecajna korozija“; CMIC) ako su prisutni sulfat i prikladni donatori elektrona.

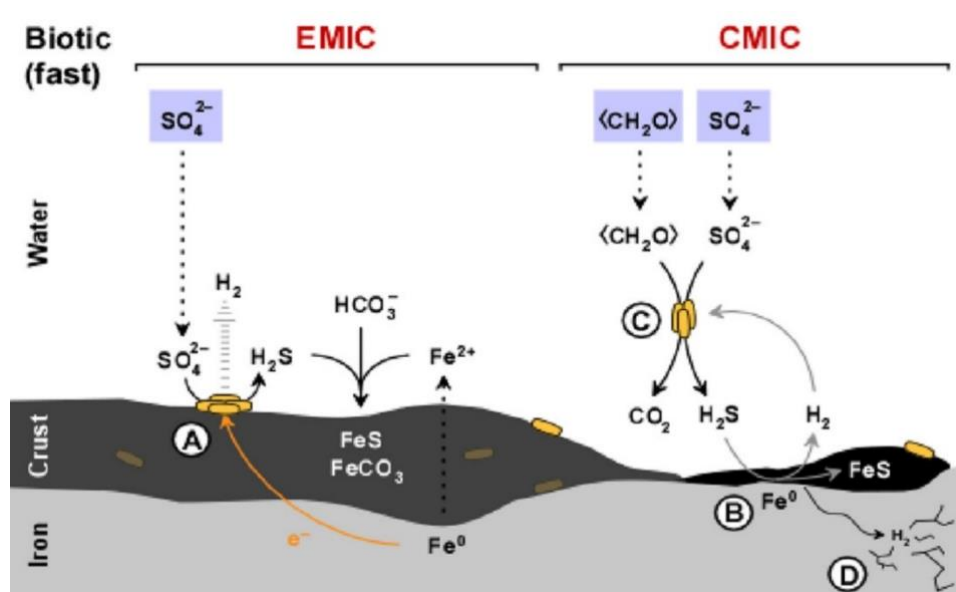
Zaključno, SRB djeluje ili izravno ili neizravno kao katalizatori anaerobne korozije željeza (EMIC, odnosno CMIC), a u tom pogledu postoje specifične razlike u vrstama.

EMIC protiv CMIC – nastajuća teorija u SRB uzrokovanoj koroziji:

- 1) Kinetička razmatranja i empirijska ispitivanja izričito su pokazala da mikrobiološka potrošnja H_2 ne može i ne ubrzava koroziju željeza.
- 2) EMIC, zaobilazi sporo, abiotsko stvaranje katodnog vodika i omogućuje SRB-u da učinkovitije koristi željezo kao donor elektrona izravnim prihvatanjem elektrona iz oksidacije željeza (2). Specijalizirani reduktori sulfata koji troše elektrone mogu progresivno nagrizzati željezo i vrlo visokim brzinama. Ovdje je anodno otapanje željeza rezultat potrošnje elektrona redukcijom sulfata, tj. katodne reakcije koja je kinetički nemoguća na sobnoj temperaturi i u odsustvu biološke katalize. EMIC izazvana SRB karakterizira stvaranje velikih količina anorganskih proizvoda korozije.

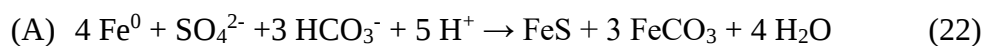
Enning i ostali (2012) nedavno su izračunali da je manje od 4 % masena ovih biogenih proizvoda korozije zapravo biomasa, dok se ostatak sastoji od anorganskih željeznih minerala i ostalih mineralnih taloga. Ista studija nadalje je pokazala da su glomazne crne kore nastale EMIC-om električno provodljive i da stoga izravni kontakt korozivnog SRB-a i metala nije nužan uvjet za koroziju. Umjesto toga, elektroni teku iz nagrizzajućeg željeza ($4 Fe \rightarrow 4 Fe^{2+} + 8e^-$) kroz elektroprovodnu

mineralnu koru do stanica pričvršćenih za koru, reducirajući sulfat ($8 e^- + \text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$).⁹

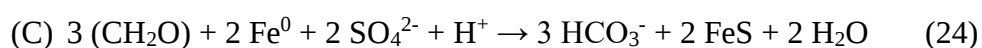


Slika 5. Shematski prikaz različitih tipova korozije željeza izazvane sulfat reducirajućim bakterijama (SRB)⁹

Električna mikrobiološka korozija (EMIC):



Kemijska mikrobiološka korozija (CMIC):



5. ZAKLJUČAK

Željezo je jedan od otpornijih metala koji je slijedio čovjeka kroz povijest. Ima veliku primjenu danas, a sigurno će ga biti i u budućnosti. Najvažnija slitina željeza je čelik. Da bi zaštitili metal od korozije najčešće upotrebljavamo katodnu elektrokemijsku zaštitu. Mikrobiološkom korozijom se može ili pojačati ili inhibirati korozija stvaranjem biofilmova ili kemijskih inhibitora. Sulfat-reducirajuće bakterije uzrokuju koroziju nehrđajućih čelika koji su obično otporniji na koroziju od blagih ugljičnih čelika, a najviše se odvija u okolišu bogatom anaerobnim sulfatima. Karakterističan produkt je željezov sulfid (FeS) i javlja se kao dio smjese mineralnih i organskih naslaga te se nalazi na korodiranim željeznim konstrukcijama. Za određivanje korozijske struje u ovim uvjetima koristimo polarizacijsku krivulju koristeći metode ekstrapolacije Tafelovih pravaca i određivanje polarizacijskog otpora.

6. LITERATURA

¹ T. Gray, Elementi – Slikovno istraživanje svih poznatih atoma u svemiru, Školska knjiga, d.d., Zagreb, 2011.

² <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67686>

³ <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j05/index.html>
10.09.2020.

⁴ Dr. Ferenc Sebenji- Dr. Laješ Hakl, Korozija metala

⁵ J.O`M.Bockris, D.Dražić, A.Despić, Elektrochim.Acta, 4 (1961) 325.

⁶ K.E. Heusler, Z.Elektrochem., 62 (1958) 582.

⁷ L.Cavallaro, L.Felloni, G.Trabanelli and F.Pulidori, Electrochim. Acta, 9 (1964) 485.

⁸ S. Brinić, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tehnološki fakultet, 1990.

⁹ D. Enning, J. Garrels, Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria, ASM Journals, 2014.